

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-269549

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

---

(51)Int.Cl. B22D 11/06  
B22D 11/06  
B22F 1/00  
B22F 3/00  
H01F 1/053  
H01F 41/02

---

(21)Application number : 04-097023

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 24.03.1992

(72)Inventor : FUKUNO AKIRA  
NAKAMURA HIDEKI  
YONEYAMA TETSUTO

---

(54) COOLING ROLL, MANUFACTURE OF MATERIAL FOR PERMANENT MAGNET,  
AND MATERIAL AND MATERIAL POWDER FOR PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a material for permanent magnet having a stable performance because of little change of its cooling speed caused by a change of circumferential speed of a cooling roll.

CONSTITUTION: The cooling roll is used for manufacturing the material for permanent magnet by cooling a melted metallic alloy containing R (R means one or more of rare earth elements including Y), Fe or Fe and Co and B. The cooling roll is provided with grooves extending to a direction toward the circumferential face on its circumferential face. In an arbitrary cross section including the shaft, the average distance between adjacent grooves in an area in contact, at least, with the melted metal is 100-300  $\mu$  m.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.02.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3248942

[Date of registration] 09.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-269549

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 2 D 11/06	3 3 0 A	7362-4E		
	3 7 0 A	7362-4E		
B 2 2 F 1/00		W		
3/00		D		

H 0 1 F 1/04

H

審査請求 未請求 請求項の数14(全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-97023

(22)出願日 平成4年(1992)3月24日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 福野 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 中村 英樹

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 米山 哲人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 冷却ロール、永久磁石材料の製造方法、永久磁石材料および永久磁石材料粉末

(57)【要約】

【構成】 R(ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する合金溶湯を冷却して永久磁石材料を製造するための冷却ロールであって、周方向に延びる溝を周面に有し、軸を含む任意の断面において、少なくとも合金溶湯が接触する領域での隣り合う溝同士の距離の平均が100~300μmである冷却ロール。

【効果】 冷却ロールの周速度変化による冷却速度の変化が小さいため、安定した性能の永久磁石材料が得られる。周速度変更により磁石厚さを変える場合でも、冷却速度の変化が小さくて済む。溝間距離が揃っているため、結晶粒径のバラツキを小さくできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。）と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する合金溶湯を冷却して永久磁石材料を製造するための冷却ロールであって、周方向に延びる溝を周面に有し、軸を含む任意の断面において、少なくとも合金溶湯が接触する領域での隣り合う溝同士の距離の平均が100～300 $\mu$ mであることを特徴とする冷却ロール。

【請求項2】 少なくとも合金溶湯が接触する領域における周面の中心線平均粗さ（Ra）が0.07～5 $\mu$ mである請求項1に記載の冷却ロール。

【請求項3】 少なくとも合金溶湯が接触する領域での前記溝の深さの平均が1～50 $\mu$ mである請求項1または2に記載の冷却ロール。

【請求項4】 前記溝が螺旋状に形成されている請求項1ないし3のいずれかに記載の冷却ロール。

【請求項5】 基材と、この基材周面の少なくとも合金溶湯の接触する領域に形成されたCr表面層とを有し、前記基材の熱伝導度が前記Cr表面層の熱伝導度より高い請求項1ないし4のいずれかに記載の冷却ロール。

【請求項6】 前記Cr表面層の厚さが、10～100 $\mu$ mである請求項5に記載の冷却ロール。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の冷却ロールの周面に、ノズルから合金溶湯を吐出して冷却する工程を有することを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

【請求項8】 前記冷却ロールをその軸がほぼ水平となるように配設し、片ロール法により前記合金溶湯を冷却する方法であって、ノズルの中心および冷却ロールの軸を含む平面の冷却ロール回転方向先側に合金溶湯を吐出し、合金溶湯が冷却ロール周面に衝突する位置をA、ノズルの中心をBとしたとき、Aにおける周面の接面と直線ABとがなす角度 $\phi$ を45～78°とし、Bを通る鉛直線と冷却ロール周面との交わる位置をCとしたとき、直線BCの長さを1～7mmとし、冷却時の雰囲気圧力を90Torr以下とし、ノズル内における合金溶湯の上面と下面との圧力差を、0.1～0.5kgf/cm<sup>2</sup>として合金溶湯の冷却を行なう請求項7に記載の永久磁石材料の製造方法。

【請求項9】 長さ方向に延びる凸条を少なくとも一方の主面に有し、隣り合う凸条同士の距離の平均が100～300 $\mu$ mであることを特徴とする永久磁石材料。

【請求項10】 前記凸条を有する主面の中心線平均粗さ（Ra）が0.05～4.5 $\mu$ mである請求項9に記載の永久磁石材料。

【請求項11】 前記凸条の高さの平均が0.7～30 $\mu$ mである請求項9または10に記載の永久磁石材料。

【請求項12】 任意の位置で測定された厚さの標準偏

差が4 $\mu$ m以下である請求項9ないし11のいずれかに記載の永久磁石材料。

【請求項13】 請求項1ないし6のいずれかに記載の冷却ロールを用いて製造された請求項9ないし12のいずれかに記載の永久磁石材料。

【請求項14】 請求項9ないし13のいずれかに記載の永久磁石材料を粉砕して製造されたことを特徴とする永久磁石材料粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、R（RはYを含む希土類元素である。以下同じ。）と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含むR-Fe-B系の永久磁石材料を、急冷法により製造するための冷却ロールと、この冷却ロールを用いて永久磁石材料を製造する方法と、永久磁石材料と、永久磁石材料粉末とに関する。

## 【0002】

【従来の技術】高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積32MG0eのものが量産されている。しかし、このものはSm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。希土類元素の中では原子量の小さい元素、例えば、セリウムやプラセオジウム、ネオジウムは、サマリウムよりも豊富にあり価格が安い。また、FeはCoに比べ安価である。そこで、近年、Nd-Fe-B等のR-Fe-B系磁石が開発され、特開昭60-9852号公報では高速急冷法によるものが開示されている。

【0003】高速急冷法は、金属の溶湯を冷却基体表面に衝突させて急冷し、薄帯状、薄片状、粉末状などの金属を得る方法であり、冷却基体の種類により、片ロール法、双ロール法、ディスク法等に分類される。これらの高速急冷法のうち、片ロール法では冷却基体として1個の冷却ロールを用いる。そして、溶湯状の合金をノズルから射出し、ノズルに対して回転している冷却ロールの周面に衝突させ、冷却ロール周面と接触させることにより合金を一方向から冷却し、通常、薄帯状の急冷合金を得る。合金の冷却速度は、通常、冷却ロールの周速度により制御される。片ロール法は、機械的に制御する部分が少なく安定性が高く、経済的であり、また、保守も容易であるため汎用されている。双ロール法は、一對の冷却ロールを用い、これらの冷却ロール間に溶湯状の合金を挟んで対向する二方向から冷却する方法である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】片ロール法では、一般に、冷却ロール表面に接触する側（以下、ロール面側という。）の冷却速度を最適範囲に設定すると、その反対側（以下、フリー面側という。）の冷却速度が不十分となり、ロール面側では好ましい結晶粒径となるが、フリー面側では粗大粒となって高い保磁力が得られなくなる。

【0005】一方、フリー面側の結晶粒径が好ましい範囲となるように冷却すると、ロール面側の冷却速度が極端に大きくなり、ロール面側は殆どアモルファス状態となって高い磁気特性が得られなくなる。

【0006】このため、従来は急冷合金全体として好ましい粒径の結晶粒が最も多くなるように冷却ロールの周速度を設定し、これを最適周速度としている。

【0007】しかし、上記のようにして決定された最適周速度は極めて狭い範囲となり、合金の組成や冷却ロールの材質によっても異なるが、例えば25m/sを中心として±0.5~2m/s程度である。このため、周速度を厳密に制御しなければならず、低コストにて量産することが困難である。

【0008】ところで、好ましい結晶粒径の領域の範囲(冷却方向の厚さ)はほぼ一定であり、薄帯の厚さにあまり依存しないため、薄帯の厚さを薄くしたほうが薄帯全体としての磁気特性は向上する。合金溶湯のノズルからの射出量が一定である場合、薄帯の厚さは冷却ロールの周速度に依存するため、周速度を速くすれば薄い薄帯が得られるが、上記したように合金の組成により最適周速度が決まっているので、周速度を速くして薄帯の厚さを減少させるためには冷却ロール自体を換える必要があり、実用的ではない。

【0009】一方、合金溶湯の射出量を少なくすれば薄帯の厚さは減少するが、R-Fe-B系合金の溶湯はノズル構成材料と反応し易いため、連続使用したときにノズルが閉塞し易い。このため、工業的に量産する場合、ノズル径をむやみに細くすることはできない。

【0010】さらに、上記の最適周速度で冷却を行なった場合でも、ロール面側とフリー面側とは結晶粒径に10倍程度前後の差が生じ、好ましい結晶粒径が得られる領域が極めて狭くなってしまい、急冷合金の冷却方向で各種磁気特性が不均一となってしまう。

【0011】このため、急冷合金を粉碎したとき、得られる磁石粉末中には高磁気特性の磁石粒子と低磁気特性の磁石粒子とが混在することになり、この磁石粉末を樹脂バインダ中に分散しボンディッド磁石とした場合、磁石全体として高磁気特性が得られない。

【0012】一方、双ロール法ではフリー面が存在しないので、薄帯の対向する表面での結晶粒径はほぼ同等となる。しかし、ロール面と薄帯中央付近では冷却速度が異なるため、片ロール法と同様に結晶粒径の違いが問題となる。

【0013】このような事情から、本発明者らは特願平2-131492号において、磁気特性の周速度依存性を低くするための冷却ロールとして、周面の中心線平均粗さRaを所定範囲に設定した冷却ロールを提案している。

【0014】また、特願平2-163355号では、ロール面側の冷却速度とフリー面側の冷却速度との差を小

さくするために、銅や銅合金等の冷却ロールにCr等からなる表面層を設けて、合金溶湯冷却の際の冷却ロールにおける熱移動を制御し、さらに、表面層の厚さを最適範囲に設定することを提案している。

【0015】本発明は、上記各提案をさらに改良し、より均一な結晶粒径のR-Fe-B系永久磁石材料を製造できる手段を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(14)の本発明により達成される。

(1) R(ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する合金溶湯を冷却して永久磁石材料を製造するための冷却ロールであって、周方向に延びる溝を周面に有し、軸を含む任意の断面において、少なくとも合金溶湯が接触する領域での隣り合う溝同士の間隔の平均が100~300 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする冷却ロール。

【0017】(2) 少なくとも合金溶湯が接触する領域における周面の中心線平均粗さ(Ra)が0.07~5 $\mu\text{m}$ である上記(1)に記載の冷却ロール。

【0018】(3) 少なくとも合金溶湯が接触する領域での前記溝の深さの平均が1~50 $\mu\text{m}$ である上記(1)または(2)に記載の冷却ロール。

【0019】(4) 前記溝が螺旋状に形成されている上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の冷却ロール。

【0020】(5) 基材と、この基材周面の少なくとも合金溶湯の接触する領域に形成されたCr表面層とを有し、前記基材の熱伝導度が前記Cr表面層の熱伝導度より高い上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の冷却ロール。

【0021】(6) 前記Cr表面層の厚さが、10~100 $\mu\text{m}$ である上記(5)に記載の冷却ロール。

【0022】(7) 上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の冷却ロールの周面に、ノズルから合金溶湯を吐出して冷却する工程を有することを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

【0023】(8) 前記冷却ロールをその軸がほぼ水平となるように配設し、片ロール法により前記合金溶湯を冷却する方法であって、ノズルの中心および冷却ロールの軸を含む平面の冷却ロール回転方向先側に合金溶湯を吐出し、合金溶湯が冷却ロール周面に衝突する位置をA、ノズルの中心をBとしたとき、Aにおける周面の接面と直線ABとがなす角度 $\phi$ を45~78°とし、Bを通る鉛直線と冷却ロール周面との交わる位置をCとしたとき、直線BCの長さを1~7mmとし、冷却時の雰囲気圧力を90Torr以下とし、ノズル内における合金溶湯の上面と下面との圧力差を0.1~0.5kgf/cm<sup>2</sup>として合金溶湯の冷却を行なう上記(7)に記載の永久磁石材料の製造方法。

【0024】(9) 長さ方向に延びる凸条を少なくとも一方の主面に有し、隣り合う凸条同士の距離の平均が100~300 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする永久磁石材料。

【0025】(10) 前記凸条を有する主面の中心線平均粗さ(Ra)が0.05~4.5 $\mu\text{m}$ である上記(9)に記載の永久磁石材料。

【0026】(11) 前記凸条の高さの平均が0.7~30 $\mu\text{m}$ である上記(9)または(10)に記載の永久磁石材料。

【0027】(12) 任意の位置で測定された厚さの標準偏差が4 $\mu\text{m}$ 以下である上記(9)ないし(11)のいずれかに記載の永久磁石材料。

【0028】(13) 上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の冷却ロールを用いて製造された上記(9)ないし(12)のいずれかに記載の永久磁石材料。

【0029】(14) 上記(9)ないし(13)のいずれかに記載の永久磁石材料を粉砕して製造されたことを特徴とする永久磁石材料粉末。

#### 【0030】

【作用および効果】片ロール法および双ロール法では、冷却ロールの周速度が速くなるほど合金の冷却速度は増加する。これは、周速度が速くなると、単位時間あたりに供給される冷却ロール表面積が増加するためである。一方、冷却ロール周面に凹凸が存在すると、冷却ロール周面と接触した合金溶湯は、冷却ロール周面の凸部とは密着するが凹部との密着性が低く、周速度が速くなるほど凹部との密着性はさらに低下する。このため、周速度が速いほど冷却ロール周面と合金との接触面積が小さくなり、周面が平滑な冷却ロールに比べ冷却速度は低下する。

【0031】従って、合金溶湯の冷却速度は、供給される冷却ロール表面積の増大による冷却速度増加と、冷却ロール周面の表面粗さに依存する冷却速度低下とが総合された結果となるので、冷却ロール周面の表面粗さが異なると、周速度が一定であっても冷却速度が変わることになる。

【0032】本発明の冷却ロールは、周方向に延びる溝を所定のピッチで有するため、供給される冷却ロール表面積の増大による冷却速度増加と、冷却ロール周面の表面粗さに依存する冷却速度低下とがほぼ釣り合うので、周速度が変化しても合金の冷却速度は殆ど変わらず、しかも、位置による冷却速度のバラツキも殆どない。

【0033】このため、本発明により得られる永久磁石材料は、冷却ロールの周速度が変動しても結晶粒径が殆ど変化せず、磁気特性の周速度依存性が極めて低い。また、溝間距離が揃っているため、主面内における結晶粒径のバラツキが極めて小さい。従って、冷却ロールの周速度管理を厳密にする必要がなく、また装置の実用的な寿命も伸び、特性バラツキの小さい永久磁石材料を低コ

ストで安定して量産することができる。

【0034】さらに、広範囲の周速度にてほぼ一定の冷却速度が得られるため、周速度変更により永久磁石材料の厚さ変更を自在に行なうことができ、このときの磁気特性変動が極めて小さい。従って、合金溶湯射出ノズル径を細くすることなく薄い永久磁石材料が得られ、好ましい粒径の結晶粒の含有率が高い永久磁石材料を、量産性高く製造することができる。

【0035】また、最適周速度にて同じ厚さの永久磁石材料を製造する場合でも、本発明の冷却ロールを用いることにより高い磁気特性が得られる。

#### 【0036】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0037】本発明では、R(ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する溶湯状の合金をノズルから射出し、ノズルに対して回転している冷却ロールの周面と接触させることにより前記合金を冷却して永久磁石材料を製造する。すなわち、本発明では、合金溶湯の急冷に片ロール法または双ロール法を用いる。

【0038】<冷却ロール周面の溝>図1に示されるように、本発明の冷却ロール13は周面に溝を有する。周面の溝は周方向に延びており、冷却ロールの軸を含む任意の断面において、少なくとも合金溶湯が接触する領域での隣り合う溝同士の距離D<sub>i</sub>の平均が100~300 $\mu\text{m}$ である。距離D<sub>i</sub>の平均が前記範囲未満であると、溝内に合金溶湯が侵入しにくくなる。このため、合金溶湯が均一に冷却されなくなり、また、冷却速度の変動を抑制する効果が著しく低下する。距離D<sub>i</sub>が前記範囲を超えている場合、周速度が高くなっても溝部での密着性が低下しないため、やはり冷却速度制御効果が低くなる。なお、全ての溝について距離D<sub>i</sub>が前記範囲であることが好ましく、全ての溝について距離D<sub>i</sub>が同一であることがより好ましい。

【0039】本明細書において溝が周方向に延びているとは、溝の方向と周方向とが一致している場合に限らず、これらが交わっていてもよい。例えば、冷却ロール周面の幅方向にバイトを移動させながら冷却ロールを回転させて切削加工した場合、螺旋状の溝が形成され、溝の方向と周方向とは一致しない。溝の方向と周方向とのなす角度は、好ましくは30°以下とする。上記した方法で螺旋状の溝を形成した場合、前記角度は、通常、30°以下となる。

【0040】また、上記した切削加工では、連続した1本の溝が所定のピッチで周面に形成されるが、本発明では複数本の溝が形成されていてもよく、また、周面を1周する連続溝ではなく断続した溝であってもよく、また、溝が蛇行していてもよい。

【0041】合金溶湯が接触する領域の溝の深さD<sub>d</sub>の



平均は、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。深さD dの平均が前記範囲を外れる場合、特に前記範囲を超える深さとした場合には、冷却速度制御効果が不十分となる。なお、全ての溝について深さD dが前記範囲であることが好ましく、全ての溝について深さD dが実質的に等しいことがより好ましい。

【0042】冷却ロールの軸を含む断面における溝の断面形状は特に限定されないが、合金溶湯の密着性制御効果が良好なのは、断面形状がサインカーブ状である場合、すなわち、凸部と凹部とが矩形状ではなく滑らかにつながっている場合である。なお、溝の断面形状は、触針式表面粗さ計などにより確認することができる。

【0043】冷却ロールに溝を形成する方法は特に限定されず、各種の機械加工法や、化学エッチング法などから適宜選択すればよいが、機械加工としては、溝間距離の精度を高くできることから上記したような切削加工が好ましい。

【0044】<冷却ロール周面の表面粗さ>冷却ロールの合金溶湯と接触する周面の中心線平均粗さ(Ra)は、 $0.07 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $0.15 \sim 4 \mu\text{m}$ であることが好ましい。冷却ロール周面のRaが前記範囲未満であると、周速度を増加させても冷却ロール周面と合金との密着性が低下せず、冷却速度の周速度依存性が高くなってしまふ。冷却ロールのRaが前記範囲を超えると、永久磁石材料の厚さに対して冷却ロール周面の表面粗さが無視できない程大きくなり、厚さが不均一になる傾向にある。なお、中心線平均粗さ(Ra)は、JIS B 0601に規定されている。

【0045】<冷却ロール表面層>永久磁石材料の結晶粒径のパラツキをより小さくするためには、冷却ロールを、基材の表面にCr表面層を形成した構成とすることが好ましい。この場合、Cr表面層の熱伝導度が基材の熱伝導度より低くなるように基材を選択する。Cr表面層の熱伝導度は、通常、 $0.6 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以下、特に $0.45 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以下である。なお、本明細書における熱伝導度は、常温、常圧での値である。

【0046】Cr表面層のビッカース硬度Hvは、好ましくは500以上、より好ましくは600以上とする。Hvが500未満であると、合金溶湯冷却時のCr表面層の摩耗量が多くなってRaが変化してしまうため、ロット間で磁気特性のパラツキが生じる。また、Cr表面層のHvは、好ましくは1200以下、より好ましくは1050以下とする。Hvが1200を超えると、合金溶湯の冷却を繰り返した場合には熱衝撃によりCr表面層の割れや剥離が生じ、合金溶湯の冷却が実質的に不可能になることがある。

【0047】Cr表面層の厚さは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $20 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。Cr表面層の厚さが前記範囲内であれば、基材への熱移動が速やかに行なわれ、その結果、主としてRブア相から構成され

る粒界相の析出が良好となり、高い残留磁束密度が得られる。Cr表面層の厚さが前記範囲を外れると、このような効果は得られない。なお、前記範囲内における具体的厚さの決定は、冷却ロールの寸法、冷却ロールと合金溶湯との相対速度などの種々の条件を考慮して行なえばよい。

【0048】Cr表面層の形成方法に特に制限はなく、液相めっき、気相めっき、溶射、薄板の接着、円筒状部材の焼きばめ等の種々の方法から選択することができるが、ビッカース硬度の制御が容易であることから、電気めっき法により形成することが好ましい。電気めっき法においてCr表面層のビッカース硬度を制御するためには、電流密度、めっき浴のCr濃度、めっき浴温度等の各種条件を制御すればよい。なお、Cr表面層形成後、必要に応じてその表面を研磨してもよい。

【0049】このような表面層を有する冷却ロールを用いて得られた永久磁石材料のロール面近傍は、Crを含むことがある。このCrは高速急冷時に冷却ロール周面から拡散されたものである。この場合、Cr含有量は、ロール面から厚さ方向に20nm以下の範囲で、 $10 \sim 500 \text{ ppm}$ 程度である。

【0050】冷却ロールの基材は、上記のような熱伝導度の関係を満たす材質から構成されれば、その他特に制限はなく選択することができる。例えば、銅、銅系合金、銀、銀系合金等を用いることができ、融点の低い合金の高速急冷に用いる場合にはアルミニウム、アルミニウム系合金も用いることができるが、熱伝導度が高いこと、安価であることなどから、銅または銅系合金を用いることが好ましい。銅系合金としては、銅ベリリウム合金等が好ましい。基材の熱伝導度は、 $1.4 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $2 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上、さらに好ましくは $2.5 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上である。

【0051】なお、均一な厚さのCr表面層を得るためには、基材の周面に溝を形成した後、液相めっきや気相めっき、溶射等によりCr表面層を形成することが好ましい。また、薄板の接着や円筒状部材の焼きばめ等によりCr表面層を形成する場合には、溝を有する薄板や円筒状部材を用いるか、接着や焼きばめ後に溝を形成する。

【0052】<永久磁石材料>上述した冷却ロールにより冷却されて得られる永久磁石材料は、長さ方向に延びる凸条を少なくとも一方の主面に有する。そして、隣り合う凸条同士の距離の平均は、通常、 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ となる。また、凸状の高さの平均は、溝の深さの平均が前記範囲だった場合、通常、 $0.7 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度となる。また、永久磁石材料のロール面のRaは、通常、冷却ロール周面のRa以下となる。これは、上記したように冷却ロールの周速度が増加するほど合金と冷却ロールとの密着性が低下するためである。冷却ロール周面の

Ra が前記範囲だった場合、永久磁石材料のロール面の Ra は冷却ロール周囲の Ra に対応して、 $0.05 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.13 \sim 3.7 \mu\text{m}$  となる。

【0053】なお、急冷後の永久磁石材料は、粒子径  $30 \sim 700 \mu\text{m}$  程度まで粉碎されてボンディッド磁石などに適用される。粉末化した後でも、粒子のロール面を観察することにより上記凸状を確認することができる。

【0054】上記した冷却ロールを用いて得られる永久磁石材料では、高速急冷時に冷却ロールに接触した面（ロール面）から永久磁石材料の厚さ方向に最も遠い領域を D とし、ロール面の近傍領域を P としたとき、D における平均結晶粒径  $d$  と、P における平均結晶粒径  $p$  との関係、 $d/p \leq 10$ 、特に  $d/p \leq 4$ 、さらには  $d/p \leq 2.5$  とすることができる。なお、 $d/p$  の下限は通常 1 であるが、前述した冷却ロールを用いた場合、特に Cr 表面層を有する冷却ロールを用いた場合には、 $1.5 \leq d/p \leq 2$  程度の良好な値を容易に得ることができる。

【0055】これらの各領域における平均結晶粒径は、以下のようにして算出する。永久磁石材料は、通常、薄帯状、薄片状あるいは扁平粒子状として得られ、片ロール法ではロール面およびそれと対向する面（フリー面）が主面となり、双ロール法では対向する両ロール面が主面となる。本明細書において永久磁石材料の厚さ方向とは、この主面の法線方向を意味する。そして上記した領域 D は、片ロール法ではフリー面近傍領域となり、双ロール法では厚さ方向（冷却方向）中央付近となる。また、領域 P はロール面近傍領域となる。この場合、領域 D および領域 P の磁石厚さ方向の幅は、いずれも磁石厚さの  $1/5$  とする。

【0056】上記した領域 D における平均結晶粒径  $d$  は、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に  $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$  であることが好ましく、領域 P における平均結晶粒径  $p$  は、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に  $0.01 \sim 0.75 \mu\text{m}$  であることが好ましい。平均粒径がこの範囲未満であるとエネルギー積が低下し、この範囲を超えると高い保磁力が得られない。これらの領域中における平均結晶粒径の測定は、走査型電子顕微鏡によって行なうことが好ましい。

【0057】また、結晶粒界の幅は、領域 D において  $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、特に  $0.002 \sim 0.05 \mu\text{m}$  であることが好ましく、領域 P において  $0.001 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、特に  $0.002 \sim 0.025 \mu\text{m}$  であることが好ましい。結晶粒界の幅がこの範囲未満であると高い保磁力が得られず、この範囲を超えると飽和磁束密度が低下する。

【0058】なお、永久磁石材料の厚さは、 $10 \mu\text{m}$  以上とすることが好ましい。厚さが  $10 \mu\text{m}$  未満となると、ボンディッド磁石にする際の粉末化工程およびそのハンドリングにおいて不必要に表面積が増大し、酸化し

やすくなるからである。

【0059】片ロール法を用いる場合、永久磁石材料の厚さは  $60 \mu\text{m}$  以下とすることが好ましい。このような厚さとすることにより、ロール面側とフリー面側との平均結晶粒径の差を小さくすることができる。また、上記した冷却ロールを用いれば広い周速度範囲においてほぼ一定の冷却速度が得られるため、合金溶湯の射出ノズルの径を絞ることなく  $45 \mu\text{m}$  以下の厚さの薄帯状永久磁石材料を得ることができる。

【0060】なお、永久磁石材料は、任意の位置で測定された厚さの標準偏差が  $4 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。厚さのバラツキが小さければ結晶粒径のバラツキも小さくなるので、粉碎したときに、特性の揃った磁石粒子からなる磁石粉末が得られる。また、厚さの均一な永久磁石材料は粉碎効率が高いので、粒度分布の鋭い磁石粉末が得られる。このため、高保磁力かつ高残留磁束密度のボンディッド磁石が実現する。厚さの変動要因としては、雰囲気ガスの巻き込みやノズルから合金溶湯を吐出する際の圧力不足など、合金溶湯と冷却ロール周囲との密着性の低下が挙げられるが、上記した溝を有する冷却ロールを用いれば、合金溶湯と冷却ロール周囲との接触面積が増大して密着性が向上し、厚さの標準偏差が  $4 \mu\text{m}$  以下の永久磁石材料が容易に得られる。

【0061】本発明の冷却ロールで冷却される合金溶湯は、R（ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種以上である。）と、Fe または Fe および Co と、B とを含有するものであれば組成に特に制限はなく、どのような組成であっても本発明の効果は実現する。そして、冷却により得られる永久磁石材料は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相のみを有するか、このような主相と、非晶質および/または結晶質の副相とを有するものである。R-T-B 化合物（T は Fe および/または Co）として安定な正方晶化合物は  $R_2T_{14}B$ （R = 11.76 原子%、T = 82.36 原子%、B = 5.88 原子%）であり、主相は実質的にこの化合物から形成される。また、副相は、主相の結晶粒界として存在する。

【0062】＜製造方法＞本発明の冷却ロールを、常圧程度の比較的高い圧力の雰囲気下で片ロール法に適用する場合の好ましい構成例を、図 3 に示す。

#### 【0063】風防

冷却ロール 13 およびノズル 12 は不活性ガス雰囲気中にあり、冷却ロール 13 は矢印方向に回転している。冷却ロール 13 近傍の不活性ガスはその粘性により冷却ロール回転方向の速度をもつガス流となっている。合金溶湯 11 は、ノズル 12 から射出されて冷却ロール 13 の周囲に接触し、冷却されて薄帯状永久磁石材料 112 となり、冷却ロール 13 の回転方向に飛び去る。図中においてノズル 12 の右側（回転方向の手前側）の冷却ロール周囲近傍には、風防 2 が設けられている。風防 2 は、冷却ロール 13 周囲に添って流れる前記した不活性ガス

流の少なくとも一部を遮断し、パドル（ノズル12先端部と冷却ロール13周面との間に存在する合金溶湯の溜り）113に前記ガス流が当たることを抑える。これにより、冷却ロール周面と射出された合金溶湯との間に巻き込まれる不活性ガス量を低減できる。

【0064】合金溶湯の冷却時に特に減圧をしない場合には、このようにノズル12の手前に風防2を設け、合金溶湯11から構成されるパドル113付近に前記ガス流が当たることを防ぐことが好ましい。このような構成により、合金と冷却ロール周面との間に不活性ガスが巻き込まれることが著しく抑えられ、合金と冷却ロール周面との密着性が向上してロール面の冷却速度の位置的なばらつきが減少し、また、フリー面側の結晶粒径のばらつきも減少するので、微細で均一な結晶粒組織が得られ、高い磁気特性を有する永久磁石が実現する。

【0065】風防2は、パドル113に達する前記ガス流の少なくとも一部を遮断できるものであればその構成に特に制限はないが、製造が容易でガス流遮断効果が高いことから、板状体を用い、例えば図3に示されるように形状加工して風防2とすることが好ましい。図3に示される風防2は屈曲部を2箇所有し3つの平板部から構成されている。板状の風防2が弾性を有する場合、最も冷却ロールに近い平板部は、冷却ロール回転に伴うガス流を受けて風防2の少なくとも下部を冷却ロール周面から浮上させる作用を有する。この平板部と冷却ロール周面とのなす角度やこの平板部の面積を調整することにより、浮上量、すなわち風防と冷却ロール周面との距離を制御することが可能である。ただし、剛性の高い風防を用いて、冷却ロールの回転によらず風防と冷却ロールとの距離を一定に保つ構成としてもよい。

【0066】また、図3に示される構成の風防の他、以下に示すような構成の風防が好ましい。例えば、図3に示される構成の風防の幅方向端部に冷却ロール側面の少なくとも一部を覆うような側板を設け、好ましくはパドル113近傍の冷却ロール側面までこの側板で覆い、パドル側面付近から流入するガス流の少なくとも一部を遮断する構成としてもよい。また、縦方向や横方向に湾曲した風防、例えば断面U字形の風防をパドルを取り囲むように設けてガス流を整流し、パドル付近へのガス流の巻き込みを抑える構成としてもよい。

【0067】風防2と冷却ロール周面との距離は特に限定されず、風防の位置や冷却ロール13の周速度などに応じて適宜設定すればよいが、冷却ロール回転に伴って発生するガス流の速度は冷却ロール周面で最も高く、周面から離れるに従って急激に減少するので、前記ガス流を効果的に遮断するためには、冷却ロール回転時における前記距離を5mm以下、特に3mm以下とすることが好ましい。また、前記距離の下限は特にないが、冷却ロール周面の凹凸や冷却ロールの偏心などによって冷却ロール回転時に風防と冷却ロール周面とが接触することがあ

るので、これを避けるために、前記距離は0.1mm以上、特に0.2mm以上とすることが好ましい。なお、前記距離は風防の幅方向に亘って一定とすることが好ましいが、前記範囲内であれば、場所によって異なってもよい。

【0068】また、風防の幅（冷却ロール周面の幅方向における風防の端部間距離）は特に限定されないが、冷却ロール周面の幅以上とすることが好ましく、特に冷却ロール周面の幅よりも10%程度長くすることが好ましい。

【0069】風防の高さにも特に制限はない。すなわち、遮断すべきガス流の様相は冷却ロールの周速度などにより異なるので、必要に応じて高さを適宜設定すればよい。また、合金溶湯を収容したノズルも前記ガス流にさらされるので、冷却され易いノズルを用いる場合には、ノズルに当たるガス流が遮断できるように風防の高さを設定することが好ましい。ノズルの冷却を防止することにより、溶湯温度を安定させてノズルからの溶湯吐出量を安定させることができるので、長さ方向に均質な永久磁石材料を得ることができ、また、ロット間での特性差も少なくすることができる。

【0070】ノズルに対する風防の位置は特に限定されず、ガス流巻き込みを効果的に防止できるように冷却ロールの寸法や周速度などに応じて適宜位置を設定すればよいが、通常、ノズル中心位置と風防との距離は、冷却ロール周面に添って測った場合に150mm以下、特に70mm以下程度とすることが好ましい。

【0071】風防の材質は特に限定されない。すなわち、各種金属や樹脂など、ガス流を遮断可能なものから適宜選択すればよい。

#### 【0072】吸気手段

本発明では、風防2とパドル113との間の冷却ロール13周面近傍に、吸気手段を設けてもよい。吸気手段は、パドル付近の雰囲気ガスを吸気して部分的に減圧する作用を果たし、合金溶湯と冷却ロール周面との間に巻き込まれる雰囲気ガスの量をさらに低減させる。

【0073】吸気手段の構成は特に限定されないが、長手方向が冷却ロール周面の幅方向であるようなスリット状の吸気口を有するものを用いることが好ましい。このような吸気手段としては、例えば図3および図4に示される構成の吸気部材200を用いることが好ましい。図4に示される吸気部材200は、円筒状の周壁201と、この周壁201を貫通するスリット状吸気口202とを有する。スリット状吸気口202の長手方向は吸気部材の軸、すなわち円筒状の周壁201の軸とほぼ平行である。円筒状の周壁201の一方の端部（図示例では、紙面の表側に存在する。）は閉塞されており、他方の端部には、連通孔203を介して周壁201内に連通するガス管204が接続され、このガス管204の他端には図示しないポンプが接続されている。ポンプの駆動

により雰囲気ガスはスリット状吸気口202から吸入され、スリット状吸気口202の近傍は減圧される。

【0074】このような吸気部材200は、吸気部材の軸と前記冷却ロールの軸とがほぼ平行となるように冷却ロール近傍に配置される。そして、吸気部材200を、その軸がほぼ回転中心となるように回転させたり、吸気部材200のパドル113に対する位置を変更したり、雰囲気ガスの吸気量を変更したりすることにより、パドル付近の減圧度を制御することができる。

【0075】吸気手段の効果は、吸気口形状やその寸法、単位時間当たりの吸気量等によって異なるので、スリット状吸気口の位置は特に限定されず、所望の効果が得られるように実験的に決定すればよいが、通常、吸気口とノズルとの距離は冷却ロール周面に添って測った場合に5〜70mm程度とすることが好ましく、吸気口と冷却ロール周面との距離は0.1〜1.5mm程度とすることが好ましい。

【0076】なお、風防および吸気手段に関する具体的な構成は、製造した永久磁石材料のロール面の凹凸や結晶粒径等を調査して実験的に決定すればよい。

#### 【0077】不活性ガス吹き付け

本発明では、冷却ロール周面に向かう方向に不活性ガス流を吹き付けることにより、冷却ロール周面付近に存在する合金を冷却ロール側に押し付け、合金と冷却ロール周面との接触時間を延長させることが好ましい。

【0078】片ロール法では、回転する冷却ロール周面に衝突した合金溶湯は、冷却ロール周面に引きずられるようにして薄帯状となって冷却され、次いで冷却ロール周面から離れる。このような片ロール法において、合金が十分に長く冷却ロール周面と接触していれば、ロール面側とフリー面側とは共に冷却ロールへの熱伝導により比較的均一に冷却される。すなわち、結晶粒径の均一な急冷合金を得るためには、合金のロール面側がほぼ凝固してフリー面側が熔融状態にあるときに、合金が冷却ロール周面と十分に接触していることが必要とされる。

【0079】しかし、溶湯状のR-Fe-B系合金は冷却ロール周面に衝突後、速やかにロール周面から離れるため、ロール面側では主として冷却ロールへの熱伝導により冷却されるが、フリー面側では主として雰囲気中への放熱により冷却されることになり、ロール面側とフリー面側とで冷却速度が極端に違ってしまう。

【0080】そこで、上記方法により合金と冷却ロール周面との接触時間を延長させれば、フリー面側の冷却において冷却ロールへの熱伝導に依存する割合が増加し、ロール面側とフリー面側との冷却速度の差が著しく小さくなる。また、不活性ガスはフリー面側に吹き付けられるので、フリー面側の冷却速度はさらに向上する。従って、ロール面側とフリー面側とで冷却速度の差が小さくなる。また、冷却効率が向上するため、必要とされる冷

却ロールの回転速度が例えば5〜15%程度低くなり、冷却装置の負担が少なくなる。

【0081】図3に、不活性ガス流を吹き付ける構成を具体的に示す。図3に示す片ロール法では、合金溶湯11をノズル12から射出し、ノズル12に対して回転している冷却ロール13の周面に衝突させ、冷却ロール13周面付近に存在する合金111を冷却ロール13周面と接触させることにより、合金111を一方向から冷却する。なお、冷却ロール13は、前述した基材131と表面層132とから構成される。

【0082】そして、冷却ロール13周面に向かう方向に不活性ガス流を吹き付けることにより、冷却ロール13周面付近に存在する合金111と冷却ロール13周面との接触時間を延長させる。不活性ガス流を吹き付けない場合、冷却ロール13に衝突後の合金は、図中点線で示したように冷却ロール13周面から離れ、合金と冷却ロール周面との接触時間は短くなってしまふ。

【0083】なお、合金111は、ノズル12からの距離にもよるが、凝固体ないしは溶融体、あるいはこれらが共に存在する状態であり、通常、ロール面側において凝固体の割合が多く、フリー面側において溶融体の割合が多い薄帯状である。

【0084】不活性ガス流を吹き付ける方向は、合金111を挟んで冷却ロール13周面に向かう方向であれば特に制限はないが、図3中に矢印で示すように、不活性ガス流の吹き付け方向と、冷却により得られる薄帯状永久磁石材料112の進行方向との成す角度が鈍角となるように吹き付けることが好ましい。この角度は、100〜160°程度であることが好ましい。これは、吹き付けられた不活性ガスがパドル113に直接あたることを防ぎ、パドルを定常状態に保つためである。パドルに不活性ガスが直接吹き付けられると、パドルの一部が冷却され、その部分の粘度が高くなり、パドルの形状が変わってしまうこともある。このため、均一な厚さの合金薄帯が得られなくなってしまう。なお、薄帯状永久磁石材料112の進行方向とは、合金111が冷却ロール13周面から離れる場所での冷却ロール周面の接線方向とほぼ等しい。

【0085】また、冷却ロールに衝突した直後の合金は、フリー面からかなり深い部分まで溶融状態であり、この状態の合金にガスを吹き付けると、ガス流によりフリー面が波打ち状態になって均一な厚さの合金薄帯が得られず、また、合金内での熱移動に遅速を生じ、結晶粒径にばらつきを生じる。このため、冷却ロールに衝突した直後の合金に不活性ガスを吹き付けることは避けることが好ましい。

【0086】具体的には、合金に不活性ガスを吹き付ける位置は、合金溶湯が冷却ロールに衝突する位置を起点としてノズル12の径の5倍以上離れた位置であることが好ましい。

【0087】また、パドルから極端に離れた位置では合金のフリー面側が完全に凝固しているため、不活性ガスを吹き付けても上記した効果は得られない。従って、冷却ロールの直径等、他の条件にもよるが、例えば、合金に不活性ガスを吹き付ける位置は、合金溶湯が冷却ロールに衝突する位置を起点としてノズル12の径の50倍以下離れた位置とすることが好ましい。なお、この場合の不活性ガスを吹き付ける位置とは、不活性ガス流の中心ではなく、ガス流のノズル12に近い側の端部とする。また、ノズルがスリット状である場合のノズル径とは、冷却ロール回転方向に測った径とする。このように不活性ガスを吹き付ける位置をノズル径に関連させて定めるのは、ノズル径の大小によりパドルの状態や冷却効率が変わり、合金の熔融状態がこれらに従って変わるためである。

【0088】不活性ガスの吹き付け方向、流量、流速、噴射圧力等の各種条件に特に制限はなく、ノズル径、合金溶湯の射出量、冷却ロールの寸法、冷却時の雰囲気等の各種条件を考慮し、さらには実験的に、合金のロール面側とフリー面側とで好ましい結晶粒径が得られるように設定すればよいが、例えば、1気圧程度の不活性ガス雰囲気中にて0.3～5mm径程度のノズルから合金溶湯を射出する場合、不活性ガスは長手方向が合金薄帯の幅方向であるようなスリットから噴射されることが好ましい。この場合、スリット幅は0.2～2mm程度、スリット長手方向の寸法は合金薄帯幅の3倍以上、スリットと冷却ロール周面との距離は0.2～1.5mm程度であることが好ましい。また、噴射圧力は1～9kg/cm<sup>2</sup>程度であることが好ましい。スリットと冷却ロール周面との距離が前記範囲未満となるとスリットと冷却ロール周面上の合金とが接触することがある。また、前記距離が前記範囲を超えると噴射された不活性ガスが拡散し、所定の効果が得られにくくなり、また、パドルが冷却され易くなる。

【0089】不活性ガスを吹き付けるための手段に特に制限はないが、本発明では、上記したようなスリット状等の不活性ガス噴射口を有する噴射部材を用いることが好ましい。また、噴射部材を回転または移動することにより、不活性ガス流の吹き付け位置、すなわち、不活性ガス流のノズルに近い側の端部が合金に接触する位置を変更することができる構成とすることが好ましい。

【0090】具体的には、図5に示されるような噴射部材を用いることが好ましい。図5に示される噴射部材100は、円筒状の周壁101と、この周壁101を貫通するスリット状噴射口102とを有する。スリット状噴射口102の長手方向は噴射部材の軸、すなわち円筒状の周壁101の軸とほぼ平行である。円筒状の周壁101の一方の端部（図示例では、紙面の表側に存在する。）は閉塞されており、他方の端部には、連通孔103を介して周壁101内に連通するガス管104が接続

され、これにより不活性ガスが噴射部材100内部に送り込まれるように構成されている。噴射部材100内に充填された不活性ガスは、スリット状噴射口102から方向性をもって噴射される。

【0091】このような噴射部材100は、噴射部材の軸と前記冷却ロールの軸とがほぼ平行となるように冷却ロール近傍に配置される。そして、噴射部材100を、その軸がほぼ回転中心となるように回転させることにより、不活性ガス流の吹き付け方向を自在に変更することができる。

【0092】この態様にて製造された永久磁石材料は、冷却時に吹き付けた不活性ガスが、ロール面近傍よりもフリー面近傍により多く含まれていることを検出することが可能である。例えば、吹き付ける不活性ガスとしてArガスやN<sub>2</sub>ガスを用いた場合、オージェ分析等により容易に検出することができる。この場合、不活性ガスの含有量は、フリー面から厚さ方向に50nm以下の範囲で、例えば50～500ppm程度である。

【0093】なお、合金溶湯に吹き付ける不活性ガスは、雰囲気ガスと同種のものを用いることが好ましい。

#### 【0094】雰囲気

本発明を実施する際の雰囲気ガスである不活性ガスに特に制限はなく、Arガス、Heガス、N<sub>2</sub>ガス等の各種不活性ガスから適宜選択すればよいが、Arガスを用いることが好ましい。また、雰囲気ガスの圧力にも特に制限はなく、適宜決定すればよい。例えば、装置の構造を簡素にするためには、0.1～2気圧程度、通常、1気圧の不活性ガス流中で行なえばよい。このような圧力のガス流中で合金溶湯の冷却を行なった場合でも、上記した風防あるいはさらに吸気手段を用いることにより、合金溶湯と冷却ロールとの間への雰囲気ガス巻き込みを著しく少なくすることができ、ロール面近傍での結晶粒径の均一性を高くすることができる。例えば、ロール面近傍領域における結晶粒径の標準偏差を、13nm以下、特に10nm以下とすることが容易にできる。この場合のロール面近傍領域とは、前述した領域Pと同一であり、ロール面から磁石厚さの1/5までの領域である。

【0095】この領域における結晶粒径の標準偏差は、下記のようにして算出することが好ましい。まず、上記領域中において、透過型電子顕微鏡により視野中に結晶粒が約100個以上入る写真を撮影する。この写真を上記領域中において無作為に30枚以上、好ましくは50枚以上撮影し、画像解析等により各視野中での平均粒径を測定する。この場合の平均粒径は、通常、結晶粒を円に換算したときの平均直径となる。次いで、これらの平均粒径の標準偏差を求める。

【0096】片ロール法において上記した風防を設けない場合、および双ロール法を用いる場合には、合金溶湯が衝突する冷却ロール周面付近を90Torr以下、特に10Torr以下の不活性ガス雰囲気に保って合金の冷却を行

なうことが好ましい。冷却をこのような減圧雰囲気中で行なえば、合金と冷却ロール周面との間に不活性ガスが巻き込まれることがなくなり、合金と冷却ロール周面との密着性が向上してロール面の冷却速度の部分的なばらつきがなくなり、微細で均一な結晶粒組織が得られ、高い磁気特性を有する永久磁石が実現する。

【0097】また、R含有量の比較的少ない組成の合金、例えば、R含有量が6～9.2原子%程度の合金を冷却する場合には、雰囲気ガスによる過冷却を避けるためにも上記範囲の減圧雰囲気中で冷却を行なうことが好ましい。

【0098】なお、雰囲気圧力の下限は特にないが、合金を溶湯化するために高周波誘導加熱法を用いる場合、雰囲気圧力が $10^{-3}$  Torr未満、特に $10^{-4}$  Torr未満となると高周波誘導加熱用コイルと冷却ロールとの間などで放電が生じ易くなるため、コイルの絶縁を厳重にすることが好ましい。

【0099】このような減圧雰囲気中で製造された永久磁石材料は、ロール面側に雰囲気ガス巻き込みに起因する凹部が殆どみられず、また、ロール面近傍での結晶粒径の均一性が高い。例えば、ロール面近傍領域における結晶粒径の標準偏差を、10nm以下、特に7nm以下とすることが容易にできる。

【0100】なお、減圧雰囲気中で冷却する場合にも、上記した不活性ガス流の吹き付けは有効である。

#### 【0101】冷却条件

本発明で用いる冷却ロールの寸法に特に制限はなく、目的に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、直径150～1500mm、幅20～100mm程度である。また、冷却ロール中心には、水冷用の孔が設けられていてもよい。

【0102】冷却ロールの周速度は、合金溶湯の組成、目的とする永久磁石材料の組織構造、熱処理の有無等の各種条件によっても異なるが、好ましくは1～50m/s、特に5～35m/sとすることが好ましい。周速度が上記範囲未満であると、得られる永久磁石材料の大部分の結晶粒が大きくなりすぎる。また、周速度が上記範囲を超えると、大部分が非晶質となり磁気特性が低下する。

【0103】なお、通常、冷却ロールはその軸がほぼ水平となるように設置される。この場合、図3に示されるようにノズルは冷却ロールの軸を通る鉛直線上に設けてもよいが、必要に応じて前記鉛直線の冷却ロール回転方向手前側（図中右側）または回転方向先側（図中左側）に設けてもよい。冷却ロール回転方向先側に設けた例を図2に示す。このような場合、前記鉛直線および冷却ロールの軸を含む平面と、ノズルの中心（合金溶湯吐出口の中心）Bおよび冷却ロールの軸を含む平面とがなす角度 $\theta$ を $45^\circ$ 以下とすることが好ましい。

【0104】また、図3に示されるように、冷却ロール

の周面にほぼ垂直な方向から合金溶湯が衝突する構成としてもよいが、好ましくは図2に示されるように冷却ロール周面に対し斜め方向から合金溶湯を衝突させることが好ましい。すなわち、ノズルの中心Bおよび冷却ロールの軸を含む平面の冷却ロール回転方向先側（図中左側）に合金溶湯を吐出することが好ましい。具体的には、冷却ロール周面に衝突する合金溶湯の中心位置をAとしたとき、Aにおける冷却ロール周面の接面と直線ABとがなす角度 $\phi$ を $45 \sim 78^\circ$ とすることが好ましい。このように冷却ロール周面に対し斜め方向から合金溶湯を衝突させることにより、合金溶湯が冷却ロール周面に衝突するときの合金溶湯の跳ねが抑えられ、合金溶湯と冷却ロールとの密着性が良好となる。角度 $\phi$ が前記範囲を超えるとこのような効果が不十分となり、前記範囲未満となると合金溶湯が冷却ロール周面を滑る傾向が現われ、合金溶湯と冷却ロール周面との密着性が低下してしまう。

【0105】位置Bを通る鉛直線と冷却ロール周面との交わる位置をCとしたとき、直線BCの長さNgは1～7mmであることが好ましい。合金溶湯の冷却により冷却ロールは熱膨張し、また、冷却ロールは $50 \mu\text{m}$ 程度の偏心が不可避であるため、距離Ngが前記範囲未満となるとこれらによる冷却条件の変動が問題となってくる。距離Ngが前記範囲を超えると、吐出された合金溶湯が冷却ロール周面付近で広がってしまったり液滴状となったりして、均質な永久磁石材料が得られにくくなる。

【0106】ノズル内における合金溶湯の上面と下面との圧力差（差圧）は、 $0.1 \sim 0.5 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲内とし、合金溶湯吐出中はほぼ一定に保つことが好ましい。この範囲内において差圧をほぼ一定に保って合金溶湯を吐出すれば、吐出量が安定し、特性のパラツキの小さい永久磁石材料が得られる。差圧は、ノズル内の合金溶湯の静水圧や、ノズル内の合金溶湯の上面の雰囲気圧力と下面の雰囲気圧力との差などにより発生する。合金溶湯の吐出に伴う差圧の減少を補償して上記範囲の差圧を保つためには、ノズル内への合金溶湯の供給量を制御すればよく、あるいは、冷却ロール側の雰囲気とノズル内の合金溶湯上面側の雰囲気とを遮断して、冷却ロール側を減圧したり合金溶湯上面側を加圧して差圧を制御すればよい。

#### 【0107】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0108】銅ベリリウム合金製の円筒状基材の周面の幅方向にバイトを移動させながら基材を回転させて、切削加工により基材の周面に螺旋状の連続溝を形成した。次いで基材の周面に一般的なサージェント浴を用いた電気めっき法によりCr表面層を形成し、冷却ロールとした。基材の熱伝導率は $3.6 \text{ J/(cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K)}$ 、Cr表面層の熱伝導率は $0.43 \text{ J/(cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K)}$ であり、Cr表面層のビ

ッカーズ硬度Hvは950であった。切削加工の際のバイトの移動速度やバイトと基材との距離を変更して、下記表1に示される冷却ロールを作製した。なお、基材の外径は400mmとし、Cr表面層の厚さは35 $\mu$ mとした。Cr表面層は、図1に示されるようにほぼ一定の厚さに形成されていた。これらの冷却ロールの溝は、冷却ロールの軸を含む断面における断面形状が図1に示されるようなサインカーブ状であった。

【0109】これらの冷却ロールを片ロール法に適用し、下記のようにして薄帯状の永久磁石材料を製造した。

【0110】まず、9.5Nd-2.5Zr-8.0B-8.0Feの組成（数値は原子百分率を表わす）を有する合金インゴットをアーク溶解により作製した。得られた合金インゴットを石英ノズルに入れ、高周波誘導加熱により溶湯状とした。この合金溶湯をノズルから吐出して冷却ロールにより高速急冷し、幅2mm、厚さ45 $\mu$ m

の薄帯状永久磁石材料を得た。冷却ロールは、その軸がほぼ水平となるように設置し、ノズルは、その吐出口が冷却ロールの軸を通る鉛直線上に位置するように配置した。また、角度 $\phi$ は35°とし、距離Ngは5mmとし、冷却時の雰囲気は15TorrのArガスとした。また、合金溶湯の吐出に伴ってノズル内に合金溶湯を注入し、差圧を0.22~0.28kgf/cm<sup>2</sup>に保った。

【0111】冷却ロールの周速度を28m/sとしたときの永久磁石材料の保磁力(iHc)および最大エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)と、iHcがその最大値の80%以上となる周速度の幅V<sub>80</sub>とを調べた。V<sub>80</sub>の値が大きいほど磁気特性の周速度依存性は低いことになる。これらの結果を表1に示す。また、冷却ロール周面の溝に対応する永久磁石材料のロール面の凸条の様子を表1に示す。

【0112】

【表1】

冷却ロール No.	溝間距離 ( $\mu$ m)	溝深さ ( $\mu$ m)	Ra ( $\mu$ m)	永久磁石材料				
				凸条高さ ( $\mu$ m)	Ra ( $\mu$ m)	iHc (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MG0e)	V <sub>80</sub> (m)
1	180	10	2.9	8	2.5	8.5	19	24
2	140	8	1.9	7	1.7	8.3	18.5	22
3	220	15	4.5	12	3.7	8.8	19	23
4(比較)	400	12	3.2	11	3.0	8.2	17.5	3
5(比較)	50	7	2.0	4	1.5	8.1	17.8	4

【0113】表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。

【0114】なお、各永久磁石材料のロール面から20nm以下のCr含有量は、約100ppmであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】冷却ロールの断面図である。

【図2】合金溶湯吐出用ノズルと冷却ロールとの位置関係を示す側面図である。

【図3】永久磁石材料製造装置の好適構成例を示す断面図である。

【図4】不活性ガスの吸気部材の好適例を示す断面図である。

【図5】不活性ガスの噴射部材の好適例を示す断面図である。

【符号の説明】

11 合金溶湯

111 合金

112 薄帯状永久磁石材料

113 パドル

12 ノズル

13 冷却ロール

131 基材

132 表面層

100 噴射部材

101 側壁

102 スリット状噴射口

103 連通孔

104 ガス管

200 吸気部材

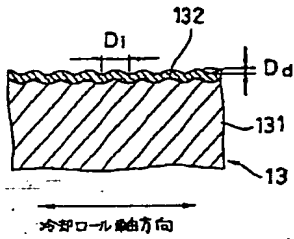
201 側壁

202 スリット状吸気口

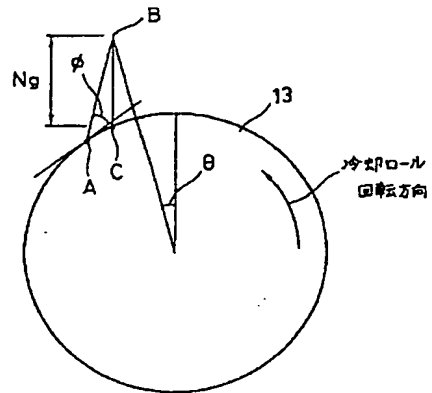
203 連通孔

204 ガス管

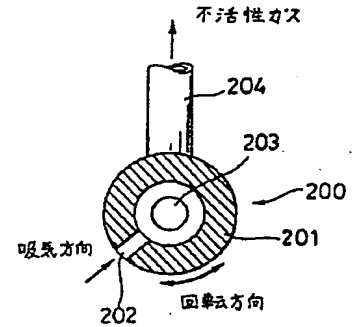
【図 1】



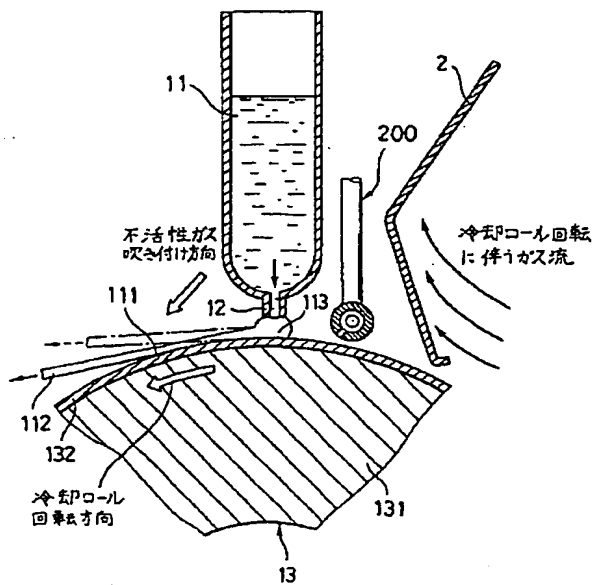
【図 2】



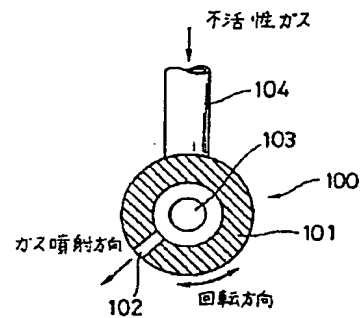
【図 4】



【図 3】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 F 1/053

41/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 8019-5E